

## WO9406946A1: METHOD FOR REMOVING MERCURY FROM CONTAMINATED SOILS AND INDUSTRIAL WASTES AND RELATED APPARATUS

A method and an apparatus (30) for removing mercury from contaminated soils and industrial wastes are provided. The removed mercury may be recovered. A furnace (8) vaporizes the mercury containing portion and the vapors are condensed. In one embodiment, an initial heating stage volatilizes water vapor and other volatile contaminants, such as hydrocarbons, with substantial vaporization of the mercury-containing portion, subsequently, a second temperature higher than the first is employed to vaporize the mercury containing portion. In one embodiment, a metallic salt reacts with sulfur in the material to form a stable solid sulfur compound to reduce sulfur content in the gaseous effluent. The addition of a metallic salt may also be employed to react with mercury halides to release elemental mercury therefrom. The contaminated material is thereby converted from one which is hazardous due to mercury contamination to one which is non-hazardous. The effluent is treated to reduce environmental hazards in the same. The system (30) is preferably provided on or in a vehicle (11, 12, 13, 14) so as to facilitate treatment of the contaminated materials at the site of the same.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-501601

(43) 公表日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 2 2 B 43/00	1 0 1	8417-4K	
B 0 9 B 3/00	Z A B		
B 0 9 C 1/06			
		9344-4D	B 0 9 B 3/00
		9344-4D	3 0 3 P
			Z A B
			審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平6-508152  
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)9月8日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)3月17日  
 (86) 国際出願番号 PCT/US 93/08462  
 (87) 国際公開番号 WO 94/06946  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)3月31日  
 (31) 優先権主張番号 07/947, 811  
 (32) 優先日 1992年9月18日  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 ビッツバーグ ミネラル アンド エンバ  
 イロンメンタル テクノロジー, インコー  
 ポレイテッド  
 アメリカ合衆国 15066 ペンシルバニア,  
 ニュー ブライトン, フィフス アベニュー  
 700  
 (72) 発明者 ウェイランド, トーマス イー.  
 アメリカ合衆国 15010 ペンシルバニア,  
 ビーバー フォールズ, マーサー ロー  
 ド, アール. ディー. #3, ボックス  
 629  
 (74) 代理人 弁理士 丸山 敏之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚染土壌及び産業廃棄物から水銀を除去する方法及びその関連装置

## (57) 【要約】

汚染された土壌及び産業廃棄物から水銀を除去する方法と装置を提供する。除去された水銀は回収される。炉は、水銀含有部分を蒸気化し、その蒸気は凝縮される。一実施例では、最初の加熱段階で、水蒸気や炭化水素等のその他揮発性汚染物を揮発させる。その後で、第1の温度よりも高温の第2の温度に加熱して、水銀含有部分を蒸気化させる。一実施例では、金属塩は物質中のイオウと反応させて、安定な固体イオウ化合物を生成し、ガス状流出物の中のイオウ含有量を低減する。ハロゲン化水銀と反応させて、元素水銀を分離させるために、金属塩を添加することもできる。汚染物質は、水銀汚染による有害物から、非有害物に変換される。流出物は、環境への危険を低減するために処理される。システムは、汚染物質の現場で汚染物質を処理できるようにするため、車の上又は車の中に配備されることが望ましい。

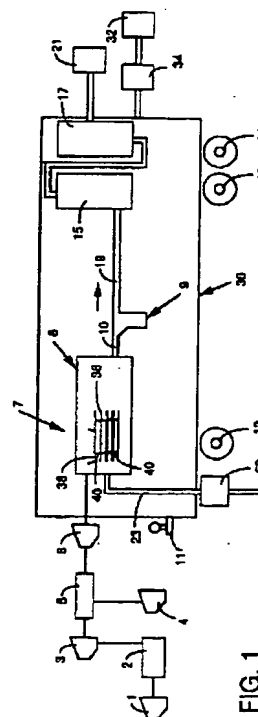


FIG. 1

【特許請求の範囲】

1. 汚染物質を清浄化する方法であって:

汚染物質を第1の温度まで加熱して、汚染物質中の水銀部分実質的に蒸気化することなく、汚染物質中に含まれる水分を蒸気化し;

続いて、汚染物質を第1の温度よりも高温に加熱して、汚染物質中の水銀部分を蒸気化し;

蒸気化された水銀部分を凝縮して、元素水銀及び水銀化合物の少なくともどちらかを得るものであり;

前記清浄化を略大気圧にて行なう。

2. 清浄化する汚染物質は土である請求項1の方法。

3. 前記処理の間に、汚染物質中のハロゲン化水銀を分解させる工程を含んでいる請求項1の方法。

4. 前記処理の間に、汚染物質中に存在するイオウ物質を安定化させる工程を含んでいる請求項2の方法。

5. 加熱前に、汚染物質と混合された石灰性物質を用いて、ハロゲン化水銀を分解させる工程を含んでいる請求項3の方法。

6. 酸化カルシウム、石灰石、消石灰及びセメントキルダストからなる群から選択される少なくとも一種の石灰性物質を用いる請求項5の方法。

7. 加熱前に、汚染物質と混合された石灰性物質を用いて、イオウ物質を安定化する工程を含んでいる請求

項4の方法。

8. 酸化カルシウム、石灰石、消石灰及びセメントキルダストからなる群から選択される少なくとも一種の石灰性物質を用いる請求項7の方法

9. ナトリウム酸化物、カリウム酸化物及びマグネシウム酸化物からなる群から選択される少なくとも一種の物質を用いて、ハロゲン化水銀を分解させる工程を含んでいる請求項3の方法。

10. ナトリウム酸化物、カリウム酸化物及びマグネシウム酸化物からなる群から選択される少なくとも一種の物質を用いて、イオウ物質を安定化する工程を含

る水分を蒸気化するために、汚染物質を第1の温度まで加熱する加熱炉手段を具え

加熱炉手段は、水銀部分を蒸気化するために、汚染物質を第1の温度よりも高い第2の温度まで加熱する手段を具えており;

蒸気化された水銀部分を受け取り、水銀部分を、少なくとも元素水銀と水銀化合物のどちらかに凝縮させる凝縮器手段と;

略大気圧下で清浄化を行なう手段、を具えている。

26. 装置は可搬式である請求項25の装置。

27. 装置は、車の上又は車の中に設置される請求項26の装置。

28. 装置は、約0.95~0.995気圧の圧力下で清浄化を行なう手段を具えている請求項25の装置。

29. 格納チャンバーを具えており、加熱炉手段と凝縮器手段は、格納チャンバーの中に配備される請求項25の装置。

30. 流出ガスを大気中に放出する前に、凝縮器手段から流出するガスを受け取り、不純物を前記ガスから除去するための空気クリーニング手段を具えている請求項27の装置。

31. 加熱炉手段は、約16℃~260℃の第1の温度で、約1/2~4時間加熱するための手段を有している請求項30の装置。

32. 加熱炉手段は、約316℃~816℃の第2の温度で、

約1/2~8時間加熱するための手段を有している請求項31の装置。

33. 凝縮器手段は、加熱炉の第1の温度で蒸気化された物質を受け取る第1の凝縮器と、加熱炉の第2の温度で蒸気化された物質を受け取る第2の凝縮器を有している請求項27の装置。

34. 第1の凝縮器手段の設定温度は、第1の炉温度で蒸気化された炭化水素は凝縮するが、第1の炉温度で蒸気化された水分は凝縮しない温度である請求項33の装置。

んでいる請求項4の方法。

11. 清浄化は車の上で行なう請求項2の方法。

12. 汚染された土のある場所又はその近傍場所で清浄化を行ない、清浄化の後に、車を他の場所に移動させ、その移動させた場所で汚染された土の清浄化を行なう請求項11の方法。

13. 清浄化は、約0.95~0.995気圧の圧力下で行なう請求項1の方法。

14. 汚染除去された物質を冷却し、再使用する工程を含んでいる請求項1の方法。

15. 遊離した水銀を再使用する工程を含んでいる請求項14の方法。

16. 凝縮工程での流出物を、大気中に放出する前に、

クリーニングする工程を含んでいる請求項2の方法。

17. 加熱工程はパッチ炉で行なう請求項16の方法。

18. 前記処理は、大気圧よりも負圧に維持された格納チャンバーで行なう請求項1の方法。

19. 第1の加熱工程は、約16℃~260℃の第1の温度で、約1/2~4時間加熱する請求項1の方法。

20. 第2の加熱工程は、約316℃~816℃の第2の温度で、約1/2~8時間加熱する請求項19の方法。

21. 第2の加熱工程は、約538℃~593℃の第2の温度で、約2~6時間加熱する請求項1の方法。

22. 第1の加熱工程からの蒸気を凝縮する第1の凝縮器と、第2の加熱工程からの蒸気を凝縮する第2の凝縮器を用いる請求項1の方法。

23. 第1の加熱工程で水分と炭化水素の両方を蒸気化する工程;

第1の凝縮器で炭化水素を凝縮する工程を含んでいる請求項22の方法。

24. 蒸気化された水分を、第1の凝縮器の中を凝縮することなく通過させる請求項23の方法。

25. 汚染物質を清浄化する装置であって:

汚染物質中の水銀部分を実質的に蒸気化することなく、汚染物質の中に含まれ

35. 汚染物質を、ハロゲン化物の分解とイオウ物質の安定化を促進する添加剤とブレンドするブレンダー手段を具え、該ブレンダー手段は加熱炉に連繋され、汚染物質と添加剤の混合物を加熱炉に供給できるようにしている請求項25の装置。

36. 格納チャンバーの内部に連通し、該チャンバーを負圧にするために空気を移動させる第1の手段を具えている請求項29の装置。

37. 加熱炉と直接又は間接的に連通し、炉内を略大気圧にするために空気を移動させる第2の手段を具えている請求項28の装置。

38. 空気を移動させる第2の手段は、炉内を約0.95~0.995気圧の圧力にするための手段を有している請求項37の装置。

39. 車はトラックトレーラーである請求項27の装置。

## 【発明の詳細な説明】

汚染土壌及び産業廃棄物から水銀を除去する方法及びその関連装置

## 発明の分野

この発明は汚染土壌及び産業廃棄物から水銀及び水銀化合物を除去する方法並びにその関連装置の改良に関する。より具体的には、本発明は、(a) その水銀含有量のために「危険である」という区分に属する土壌及び産業廃棄物から水銀を取り除くことにより、「危険でない」という区分に属する物質に変換させること、並びに、(b) 除去された水銀を、環境への危険と作業への影響ができるだけ少なくなるように、回収及び循環使用すること、を目的とするシステムに関する。

## 従来技術の説明

水銀又は水銀化合物で汚染された土壌及び産業廃棄物の処分は、産業に対して、重大な環境問題及び経済問題を引き起こした。米国環境保護機関(Environmental Protection Agency (EPA))は、リーチング可能な水銀(leachable mercury)の含有量を0.2ppm(標準のEPA TCLPリーチテストによって測定)以上含有する産業廃棄物を危険廃棄物として区分しており、これらは危険廃棄物処理設備の中で処分されなければならない。更に、

多くの環境規制機関は、水銀で汚染された土壌は、汚染前の土壌のバックグラウンドレベルまで水銀含有量を減らすための処理を実施してからでないと、その土壌を処分したり、埋立てごみ処理材として使用することができないことを規定している。

汚染土壌や産業廃棄物中の水銀量が比較的少なくかつ不活性物質の量が多いとき、含有水銀を経済的に回収することは困難であり、汚染廃棄物の処分コストが非常に高くなる。このため、土壌や産業廃棄物から水銀を除去する方法において、(a) 土壌の水銀含有量を少なくともバックグラウンドレベルまで低下させること、(b) 産業廃棄物の水銀含有量を0.2ppm以下まで低下させること、及び(c) 経済的価値を回収すると共に、EPAの危険物区分に含まれる水銀含有廃棄物の処分に固有する責務を解消させるために、除去された水銀を使用可能な形態で回収す

る。通常、金属水銀又は結晶硫化水銀(辰砂)の形態で存在し、金属水銀は、処理されるべき物質を水銀の沸点357°C(675°F)以上の温度で加熱することにより、蒸気化させることができるし、結晶硫化水銀は、水銀蒸気を分離するために580°C(1076°F)以上の温度まで加熱されなければならない。これについては、L. H. Duschak及びC. N. Schuetteによる「水銀の金属学」U. S. Bureau of Mines Bulletin 222, 125, Pp. 7-11を参照することができる。このような鉱石及び鉱物から水銀を蒸気化するには、通常、鉱石及び鉱物をレトルト加熱炉、シャフト加熱炉、ロータリーキルン炉、その他多くのハース加熱炉の中で加熱することにより行なわれ、生成された水銀蒸気は凝縮器(condensers)の中を通過させて凝縮され、金属の形態で集められる。これについては、L. J. Goldwaterによる「水銀(Mercury) - 水銀(Quicksilver)の歴史」York Press, 1972, Pp. 53-54を参照することができる。

通常、水銀の抽出が行なわれる鉱石又は鉱物の水銀濃度は、汚染土壌中の水銀濃度に比べて、比較的高い。このような鉱石又は鉱物中の水銀濃度は、粉碎(crushing)、濾過(screening)、及び/又は浮上分離(floatation)手

段を用いることにより、熱処理前にさらに高められ、水銀除去の効率及び経済性を改善し、装置から排出される水銀の蒸気量を最少にできるようにしている。これについては、C. N. Schuette, 「水銀」U. S. Bureau of Mines of Bulletin 335, 1931, Pp. 63-65を参照することができる。

鉱石に熱処理を施し、得られた水銀蒸気を凝縮することによって水銀を除去し回収する方法は、米国特許第3,615,363号に開示されている。水銀含有鉱石は、非可撤式で外部加熱される密封(加熱源に関して)チャンバーの中で加熱される。チャンバーの中で水銀は蒸気化され、水銀蒸気が除去される。除去された水銀蒸気は、所定量の空気流をチャンバーの中に注入する手段によって、低温凝縮器の中に運ばれる。水銀蒸気の凝縮は、冷却凝縮器の壁部及び該凝縮器の底部の冷却水溜まりの表面と接触することにより行なわれ、凝縮器の中で金属水銀を生成する。凝縮された水銀は、重力作用により水溜まりの底部に集められ、定期的に除去される。水銀蒸気が除去されたガスは、さらに処理に付することなく、凝縮

ること、が要請される。

土壌の水銀汚染は、天然ガスのパイプラインの計量ステーション現場で特に深刻である。この現場では、30年以上もの間、流量測定装置に使用される水銀が交換される毎、又は前記装置が破壊される毎に、金属水銀(metallic mercury)が日常的に地中に排出されてきた。これらの汚染現場の特徴として、水銀の濃度が比較的低いこと(100~2000ppm); 土壌に含まれる成分の種類が多いこと(例えば、粘土鉱物、酸化鉄、酸化マンガ、水酸化

鉄、水酸化マンガ、石膏、ジャロサイト、石英、炭酸塩、有機物質、炭素質物質等); 水銀の存在する形態が多様であること(例えば、金属水銀、酸化水銀、硫化水銀、メチル水銀等)が挙げられる。これら現場の特徴は、単独で又は集合的に、含有水銀の完全な除去及び回収を効率的かつ経済的に行なうことを妨げるし、処理土壌の効率的な汚染除去を妨げる。この現場で汚染除去を効率的かつ経済的に行なうには、水銀除去プロセスにおいて、種類と組成が実質的に相違する土壌を処理することができなければならない。同時に、土壌中に広範囲の形態で存在するかもしれない水銀組成物を除去できなければならない。このシステムでは、処理された土壌の水銀含有量を、その土壌の中に通常存在する水銀のバックグラウンドレベル(通常、1ppmよりも少ない)まで低下させるべきであり、除去された水銀を再使用可能な状態で回収できるようにすべきである。装置は、現場から現場へと経済的に移動できるように可搬式とすることにより、土壌の水銀を除去するために、大量の土壌を遠隔の処理設備へ運搬しなくてもすむ。

水銀に汚染された産業廃棄物及び焼却炉廃棄物の処理において、それら廃棄物が、鉱物の形態及び組成が現場によって大きく相違するとき、水銀の含有量が比較的低いとき、地理的領域が広範囲に亘るために水銀の経済的回収を行なうには量的に少なすぎるとき、前記と同様

な問題がある。

熱手段によって、鉱石及び鉱物ベース物質から水銀を除去することは、当該分野において周知である。このような鉱石(ores)及び鉱物(minerals)に含まれる水

銀器から直接排出される。水銀を熱手段によって鉱石から除去する方法及びこれに類似の方法は、多様な物質組成物を処理し、鉱物中に含まれる金属水銀と同様に多様な化合物から水銀を回収できるけれども、このような方法は、(a) 通常は、比較的高温度の水銀を含有する供給原

料を取り扱うように設計されている。(b) 通常は、処理前に供給原料を大量に準備する必要がある。(c) 大量のダストを生じさせる、及び(d) 通常は、大気中にガスを放出する前に、ガス状の流出物(effluent)からダストを取り除くために、大きくて高圧の集塵装置を必要とする。このように、大量の供給原料に熱処理を施すのに必要な装置は、大きくて可搬式でないのが一般的であり、広く分散して地理的に離れた場所の土壌から少量の水銀を除去する場合には適していない。

汚染された無機産業廃棄物、及び有機物質を含有する産業廃棄物を真空環境の中で加熱することにより、これら廃棄物から水銀を除去し回収する方法は、米国特許第4,087,276号及び第4,468,011号に開示されている。米国特許第4,087,276号は、0.06~0.1気圧の負圧下に維持されたチャンバー内で、200°C(392°F)~350°C(662°F)の温度で水銀含有無機産業廃棄物を加熱して含有水銀を上記化することにより、水銀含有有機産業廃棄物の除去と回収を行なうことを開示している。この特許は、水銀蒸気を、チャンバー内の圧力と略同じ負圧下にて20°C(68°F)~50°C(122°F)の温度に維持された凝縮器の中で凝縮することにより、金属水銀を回収することも開示している。

米国特許第4,468,011号は、プラスチックの有機物質を含む水銀含有の電池廃棄物から、水銀を分離する方法

を開示している。この方法は、汚染された廃棄物を負圧に維持されたチャンバー内で加熱して含有水銀を蒸発させる工程、窒素ガスをチャンバー内に連続的に導入する工程、生成された水銀蒸気と有機物蒸気を含有してチャンバーを出て行く窒素リッチガスを、後バーナの中を通過させる工程を有しており、後バーナの中で有機物蒸気は完全に分解され、この分解により得られる炭化水素を燃焼させてCO<sub>2</sub>と水蒸気を生成する。その後、CO<sub>2</sub>、水蒸気及び水銀蒸気を含有する窒素

ガスは、引き続いて凝縮器の中を通され、水銀は凝縮され、金属水銀として回収される。しかし、これらの特許技術では、かなり高い真空状態に維持する必要がある、大量の不活性ガスを使用しなければならないから、大量の汚染土壌及び希釈された産業廃棄物の中に少量含まれる水銀を回収するには非経済的である。

供給原料鉱石及び産業廃棄物から、水銀及び使用可能な水銀化合物を回収するその他の方法として、化学処理法、水銀塩を含有する溶液の電気分解法、及び／又は水銀含有溶液から水銀イオンを沈殿させる方法を挙げることができる。

米国特許第5,013,358号は、精鉱石又は土壌の無機産業廃棄物の中に少量含まれている水銀を、かなり高純度の元素水銀 (elemental mercury) として回収する化学的方法を開示している。これは、供給原料の水性スラリー

を作製し、スラリーを塩素処理することにより、スラリー中に含まれる水銀を溶解し、塩素化溶液を鉄で処理して還元させ、元素水銀を含有する土壌を沈殿 (precipitate) させ、沈殿土壌から水銀を分離させるものである。

米国特許第4,879,010号は、 $Hg_2Cl_2$  を、HCl含有の水性電解液の中で溶解させることにより、 $Hg_2Cl_2$  から金属水銀を回収する電気化学手段を記載している。この特許はまた、 $HgO$  を、水酢酸含有の水性電解液の中で溶解させることにより、 $HgO$  から水銀を回収することも開示している。

米国特許第4,012,297号は、水銀アマルガム電解質電池において、塩素及び腐食剤 (caustic) の製造中に発生した固体及び液体の産業廃棄物から水銀を回収する化学的プロセスを開示している。このプロセスは、固体廃棄物を硫酸で処理し、廃棄物をオキシダントと共に溶解させ、得られた水銀含有溶液を処理して個体の硫酸水銀を生成し、硫酸水銀を分離して溶解させ、溶解水銀を電池電解質として再使用するために回収するものである。

精鉱石、液体産業廃棄物及び固体産業廃棄物から水銀を除去し回収するこれらの化学的及び電気化学的手段は、低温度の水銀を含有する供給原料の処理に使用することができるけれども、装置は、可搬式でないし、さらに土壌の化学的及び物理的構成、並びにそれに含まれる水銀の種類が多様なものに対しては処理を著しく困難にする

に十分な温度まで加熱することにより、水銀含有土壌及び産業廃棄物をリサイクルする方法を開示している。

米国特許第4,354,942号は、水銀含有堆積物を、その堆積場所で金属の硫酸塩又はチオ硫酸塩の如き無機イオウ化合物で処理することにより、可溶性水銀類を安定化させて、水銀含有堆積物から可溶性水銀類のリーチングを防止する方法を開示している。

米国特許第4,977,837号は、焼却炉の灰をガラス物質

と混合し、混合物を溶かし、飛散灰をガラスと結合させてガラス化させる (vitrify) ことにより、焼却炉の灰の中に含まれる水銀のリーチング可能性を低下させる方法及び装置を開示している。焼却炉の廃棄物の中に含まれる水銀のリーチング可能性を制限する方法は、米国特許第5,037,286号にも開示されている。これは、廃棄物をポルトランドセメントと混合し、混合物をボールの中に集めて、ボールの表面にセメントのコーティングを施すものである。

前述の方法及び技術は、土壌及び産業廃棄物の中に含まれる水銀類を安定化させて閉じ込めるものであり、土壌及び廃棄物から水銀のリーチング可能性を著しく低下させることができるけれども、処分に必要物質の量が非常に増えるし、処理済物の水銀量は低下しないから、処理物質の処分又は再使用に伴う環境的責務を連鎖的に拡大することになる。

これまでの処理方法又は装置では、水銀含有土壌及び産業廃棄物中のリーチング可能な水銀の含有量を、その現場で経済的に少なくさせること、「危険廃棄物」の区分に属する物質を「非危険廃棄物」の区分に属する物質に変換させること、除去した水銀を使用可能な形態で回収し、処理された土壌又は廃棄物に関する環境への責務を終了させること、に言及したものは全くない。

このように、(a) 組成、物理的形態及び含有水銀類が

大きく異なる汚染土壌及び産業廃棄物から、水銀を経済的に除去する；(b) 「危険である」区分に含まれる土壌及び産業廃棄物の現場で、それら廃棄物から水銀を除去することにより、「危険でない」区分に含まれる物質に変換する；(c)

ことから、汚染された土壌の処理にはあまり適していない。処理を困難にする主たる原因は、目的外の金属と鉱物まで溶解されるためであり、(a) 高価な試薬 (reagents) を大量に消費せねばならない、(b) 溶解機構の変化を制御できない、(c) 水銀を含有する最終生成物が汚染されている、(d) 汚染された土壌の液体を処分及び／又は処理する必要がある、(e) 別の汚染廃棄物を作り出されて、処分又は処理をさらに必要とする可能性がある、等の問題がある。

水銀で汚染された土壌及び産業廃棄物を処分 (disposal) 前に処理 (treat) するその他の技術として、含有水銀を比較的不溶性の物質に変換し、不溶解物質を内部に閉じ込める (encapsulate) ことにより、処理後の土壌又は廃棄物中のリーチング可能な水銀を、EPAの「危険廃棄物」の基準レベルよりも低くするものがある。米国特許第4,853,208号、第4,844,815号、第4,921,538号、第4,977,837号及び第5,037,286号には、処理後の土壌及び産業廃棄物の中で水銀化合物を安定化させて閉じ込める種々の方法が開示されている。

米国特許第4,853,208号は、水銀を含有する産業廃棄物を、添加剤 (例えば、メルカプタン) で、アルカリ金属硫酸塩、及びセメントの如き凝固剤 (setting agent) で処理することにより、これら廃棄物に含まれる水銀類 (mercury species) を物理的及び化学的に閉じ込める方法

を開示しており、凝固すると、廃棄物は非汚染物とされる。

米国特許第4,844,815号は、産業廃棄物を、元素イオウ、強腐食剤及びセメントトキリングダストと混合することにより、これら産業廃棄物の中に含まれる水銀のリーチング可能性 (leachability) を低下させ、処分前に混合物を硬化させる方法を開示している。

米国特許第4,921,538号は、水銀を含有する土壌又は産業廃棄物を、酸化カルシウム、シリカ、酸化アルミニウム、酸化鉄及び酸化マンガンの如き無機物質を所定割合で含む混合物と化合させることにより、ポルトランドセメントの製造に適した組成を有する最終混合物を生成し、この最終混合物のスラリーを作製し、そのスラリーをセメントキルンの中で、水銀のリーチング可能性に関するEPA TCLPのリーチテストに合格する品質のセメントクリンカーを生成させるの

除去された水銀を使用可能な形態で回収する；及び、(d) ガス状の処理流出物が、環境に対して、また、方法を実施する人間に対しても無害と考えられる程度にまで、その流出物中の水銀、イオウ及びダスト量を制御できるできるように、水銀含有土壌及び産業廃棄物に熱処理を行なう、実用的な方法が必要とされている。これらの改良点を有するシステムは、水銀で汚染された土壌及び廃棄物の処理費用を十分に低減し、水銀による環境への危険を大いに少なくすることになるであろう。

#### 発明の要旨

本発明は上記の要請に合致するものである。本発明は、土壌及び産業危険廃棄物 (焼却炉の廃棄物を含む) の如き水銀汚染された物から、水銀及び水銀化合物を除去する方法を提供する。本発明はまた、除去された水銀及び水銀化合物を再使用可能な形態での回収を容易ならしめるものである。水銀の除去は、汚染物質を、水銀含有部分が蒸気化される温度まで加熱することによって行なわれることが望ましく、その後で、蒸気は再使用又はさらなる浄化 (refinement) に適した形態に凝縮される。処理サイクル中、汚染物質は、少なくとも2種類の温度まで加

熱され、維持されることが望ましい。第1の温度は、水銀含有部分をあまり蒸気化することなく、水蒸気及びその他の揮発性汚染物質が、汚染物質から除去される初期温度である。第2の温度は、水銀含有部分が蒸気化される温度であり、蒸気化された水銀含有部分は、制御された空気流によって冷却装置まで運搬され、該冷却装置の中で凝縮される。

本発明は、望ましくは、水銀部分が凝縮された後に、流出する空気流を清浄化 (purify) する手段を具えており、流出空気を大気中に放出する前に、残留水銀、水銀化合物、その他好ましくないガス不純物及び固体不純物を除去するものである。

本発明の他の実施例において、イオウとの反応により安定な固体イオウ化合物を生成できる石灰性物質 (calcareous material) 又はその他の金属塩、又はハロゲン化水銀から元素水銀を分離できる石灰性物質又はその他の金属塩が、処理

前に汚染物質に添加されて、流出空気中に存在するガス状のイオウ化合物の量を少なくし、又は元素水銀の回収量を増やすことができる。

本発明の目的は、汚染された土壌及び産業廃棄物から、水銀及び水銀化合物を除去する方法及び装置を提供することである。

本発明の他の目的は、汚染された土壌の水銀含有量を、汚染される前の土壌に含まれていた水銀のバックグラウンド

レベル以下のレベルまで低下させるシステムを提供することである。

本発明のさらに他の目的は、水銀含有産業廃棄物の中のリーチング可能な水銀の含有量を、EPA TCLPのリーチテストで測定したとき、約0.2ppmより低いレベルまで低下させることである。

本発明のさらに他の目的は、水銀で汚染された土壌及び産業廃棄物を熱処理する際、発生するガス状のイオウ化合物の量を最少にすることである。

本発明のさらに他の目的は、水銀で汚染された土壌及び産業廃棄物を熱処理する際、最大量の元素水銀が回収されるようにすることである。

本発明のさらに他の目的は、汚染された土壌及び産業廃棄物を熱処理する手段を、汚染土壌及び産業廃棄物がある種々の現場まで経済的かつ効率的に運搬することができるように、汚染土壌及び産業廃棄物の可搬式熱処理手段を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、水銀で汚染された土壌及び産業廃棄物から、揮発性の炭化水素成分を除去し回収することである。

本発明のさらに他の目的は、発明の実施により得られるガス状流出物中のガス状及び粒子状の汚染物の含有量を最少にすることである。

本発明のこれらの目的及びその他の目的は、発明に関

する以下の詳細な説明及び添付図面から完全に理解されるであろう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施に用いられるシステムを部分的に図式化して示す略正面図である。

を増すために、汚染物質を細かく砕く工程；

(b) 汚染物質を添加剤と結合させて、汚染物質の中に含まれる水銀化合物の分解と、元素水銀の分離 (release) を促進する工程；

(c) 汚染物質を添加剤と結合させて、汚染物質/添加剤の混合物を熱処理する間、汚染物質の中に含まれるイオウ物質 (sulfurous materials) から、安定な非揮発性のイオウ化合物を生成する工程；

(d) 汚染物質/添加剤の混合物を、略大気圧の圧力下に維持された大気環境の下、次の2段階で加熱する工程；

(i) 水銀部分を蒸気化することなく、そこに含まれる水分を十分に蒸発させることのできる温度で、汚染物質/添加剤の混合物の初期乾燥を行ない；及び

(ii) 次に、乾燥させた汚染物質/添加剤の混合物を、その水銀部分を蒸発させることのできる温度まで昇温させる；

(e) 蒸気化した水銀部分を凝縮し、その後の浄化によって又は浄化なしで、再使用可能な形態の金属水銀又は水銀化合物を得る工程；

(f) 前記の加熱工程により汚染除去された固体残留物質を冷却する工程；及び

(g) 汚染除去された物質を再使用又は処分する工程。

より広義において、本発明は、工程 (d) 及び (e) を含むもので、その他の工程を用いることが望ましい。場合によっては、同じ添加剤を、(b) と (c) の両工程に用いることができる。

図1は、本発明のシステムを示しており、汚染物質から水銀を除去し、その水銀を再使用可能な形態で回収するためのシステムである。

図1に示される如く、処理されるべき汚染物質 (1) は粉砕装置 (2) の中で粉砕され、汚染物質中の塊状物の大

きさは小さくなる。粉砕されることにより、塊状物の表面積は大きくなり、粉砕された塊の物理的特性はより一均一なものとなる。粉砕装置 (2) は、シュレッター、クラッシャー、粉砕装置等、上記の結果を得られるものであればどんな

図2は、汚染された物質が、揮発性炭化水素の不純物を含有する場合であって、発明の実施に使用される図1のシステムの変形例を部分的に図式化して示す略正面図である。

図3は、発明の実施に使用されるシステムの第2実施例を部分的に図式化して示す略正面図である。

図4は、発明の実施に使用されるさらに他のシステムを部分的に図式化して示す略正面図である。

#### 望ましい実施例の説明

本明細書の中で用いられる「汚染物質 (contaminated material)」という語は、水銀で汚染された土壌、産業廃棄物、水銀含有物を含むその他の物質を意味するもので、これらは、1992年9月14日に設立された米国環境保護機関が提供するガイドラインの「危険廃棄物 (hazardous waste)」の区分に含まれる量の水銀を含んでいる。

本明細書の中で用いられる「汚染除去された物質 (decontaminated material)」は、汚染物質が処理されることにより、その中に含まれる水銀量が、1992年9月14日に設立された米国環境保護機関が提供するガイドライン

の「非危険廃棄物 (non-hazardous waste)」の区分に含まれるレベルまで低下したものを意味する。

本明細書の中で用いられる「水銀部分 (mercury portion)」は、金属水銀、水銀化合物、「汚染物質」の中に含まれる全てのタイプの水銀含有物質を意味するものである。

本明細書の中で用いられる「略大気圧 (essentially atmosphere pressure)」は、大気圧以下の約0.5気圧の圧力から、大気圧以上の約1.5気圧の圧力の範囲を意味するものである。

本発明は、組成、形態、含まれる水銀の量及び種類が大いに異なる汚染物質から、水銀の除去を経済的かつ環境的に安全に行なう方法を提供するもので、望ましくは、次の工程を有している：

(a) 汚染物質のサイズを小さくすると共に、そこに含まれる塊状体の表面積

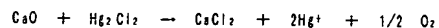
装置でもよい。このような装置は、当該分野の技術者にとって公知である。粉砕装置 (2) は、MACコーポレーションのサターン・シュレッター・ディビジョンにより販売されるモデル#5232の如きシュレッターが望ましい。

粉砕された汚染物質 (3) は、次に、適当なブレンダー (5) の中で添加剤 (4) と混合され、汚染物質/添加剤の混合物 (6) が作られる。添加剤は、(a) 汚染物質の中に含まれるハロゲン化水銀化合物を容易に分解させて、熱的に安定な非揮発性のハロゲン化金属及び元素水銀、又はその後の熱処理工程で元素水銀が容易に分離される熱分解可能な水銀化合物を作る金属化合物、及び/又は、(b) 汚染物質の中に含まれるイオウ物質と反応させて、安定な非揮発性のイオウ化合物を作る金属化合物から構成される。イオウ物質のイオウ分を安定化させることにより、汚染物質/添加剤の混合物 (6) の後工程の熱処理中に発生する流出ガス中の二酸化イオウの含有量は著しく低減する。

ブレンダー (5) は、リボンブレンダー、スクリュウ型ミキサー、コーン型ブレンダー、タンブラー装置等、粉

砕された汚染物質の物理的特性をさほど変化させることなく、粉砕された汚染物質 (3) と添加剤 (4) が比較的均一に混ぜられた混合物を作ることができるその他のブレンダーを用いることができる。ブレンダー (5) は、ハーレー・マニユファクチャリング・カンパニー製のモデル#2900と同様な種類のリボンブレンダーが望ましい。

本発明の望ましい実施例では、石灰質物質、例えば酸化カルシウム (石灰) が添加剤として用いられる。酸化カルシウムは、下記の式で示される如く、汚染物質中に存在するハロゲン化水銀化合物とイオウ物質の両方と反応し、ハロゲン化合物を分解し、イオウを安定化させるという前記目的を達成する。



当該分野の専門家であれば、使用される石灰性物質の量は、汚染物質中に存在すると考えられるイオウ物質及びハロゲン化合物と化学反応させるのに必要な量であると理解するであろう。なお、反応の効率を高めるためには、添加剤を少し過

刺に使用することが望ましい。

当該分野の専門家であれば、他の石灰性物質として、例えば石灰石、消石灰、生石灰、又はセメントキルンダストを挙げることができ、他の金属化合物として、例えば、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、マグネシウム酸化物を挙げることができる。ハロゲン化水銀又はイオ

ウと前述と同様な反応をするその他の物質は、本発明を実施する際、前記物質と同じように酸化カルシウムと置き換えることもできるし、酸化カルシウムと共に使用することもできる。

汚染物質／添加剤の混合物(6)は、水銀の除去／回収システムの中で熱処理される。該システムは、その全体が符号(7)で示され、加熱炉、凝縮器、ガスクリーニングコラム、その他に、接続ダクト、これに連繋される空気導入・排出手段を含んでおり、このシステムの中で混合物から水銀部分が除去される。除去された水銀は、使用可能な形態で回収されるのが望ましく、処理済物質中に残留する水銀量は、汚染除去された物質のレベルにまで低下する。

図示の除去／回収システムは、ヒッチ(11)と、各々に少なくとも一対のタイヤを取り付けた3本の車軸(12)(13)(14)を有する密閉式のトレーラーカーに装備することが望ましい。他の実施例として、システムは、トラック又はバンの如き自動車の中に収容することもできるし、平らなベッドトレーラーの上に設置することもできる。

このように、システムは、現場から現場へと容易に移動させることができる。水銀の除去／回収システム(7)は、加熱炉(8)を有しており、該加熱炉の中に、汚染物質／添加剤の混合物(6)が、適当な投入ドアを通じて間欠的に導入される。混合物(6)は、注意深くコントロール

ルされた加熱サイクルの熱処理が施され、混合物は最初に乾燥され、その後で、含有された水銀及び水銀化合物が蒸気化される。凝縮器(9)と加熱炉(8)は、ダクト(10)により接続される。蒸気化された水銀及び水銀化合物は、凝縮器(9)の中で冷却され凝縮される。2つのガスクリーニングコラム(15)(17)は

れる。本発明のより望ましい実施例では、混合物は約204℃(400°F)以上の温度に加熱され、その温度で約2時間以上、維持される。

水銀の除去／回収プロセスの第2段階では、加熱炉(8)

の温度は、汚染物質／添加剤の混合物(6)の水銀部分を蒸気化させるために、混合物(6)は約316℃(600°F)～816℃(1500°F)の温度、望ましくは約538℃(1000°F)～593℃(1100°F)の温度に加熱され、その温度で約30分～8時間、望ましくは約2～6時間、維持される。蒸気化された水銀部分は、空気排出手段(21)によって発生した空気流により凝縮器(9)の中に移送される。この第2段階では、元素水銀又は水銀化合物の形態で蒸気化された水銀部分の略全部を凝縮するために、凝縮器(9)の温度は、約4℃(40°F)～260℃(500°F)の温度、望ましくは約4℃(40°F)～38℃(100°F)の温度に維持される。凝縮器(9)を出て行く空気流は、ガスクリーニングコラム(15)(17)の中を通され、空気流が空気排出手段(21)を通じて大気中に排出される前に、空気流の中から微量の残留水銀が除去される。

水銀の除去／回収プロセスの第3段階では、加熱炉(8)の加熱は中止され、略全部の水銀が除去された処理済物質(汚染が除去された物質)の温度は、周囲環境レベルまで戻される。この冷却工程の間、システムを流れる空気量は、空気排出手段(21)によって維持され、凝縮器(9)の温度は第2段階で用いられた範囲に維持され、この最終冷却段階で発生した全ての水銀蒸気がガス流から除去される。

3段階式の水銀除去／回収プロセスでは、水銀の除去

／回収システム(7)は、空気排出手段(21)を通じて前記システムの中に流される空気量を制御することにより、略大気圧に維持される。本発明の望ましい実施例では、水銀の除去／回収システムの中は、0.995気圧～0.95気圧の範囲内の僅かな負圧に維持される。

3段階の水銀除去／回収プロセスの全体を通じて、格納チャンバー(30)の内部は負圧に維持され、空気は、格納チャンバー(30)の空気排出手段(32)によ

り、ダクト(18)を通じて凝縮器(9)からの流出物を受渡し、前記コラムの中で、ガス流が大気中に放出される前に、ガス流の中から、水銀含有物質及び他の揮発性不純物のいかなる残留物も除去される。加熱炉(8)の中には、補助ガスクリーニングコラム(60)及びパイプ(23)を通じて雰囲気ガスが導入され、システム内で所望の質量移動を達成し、処理後のガス流が大気中に排出される。空気排出手段(21)は、所望の質量の流れを得られるように作動し、この間、水銀の除去／回収システム(7)の中を略大気圧に維持する。補助ガスクリーニングコラム(60)の目的は、システム中の圧力が何かの理由で非常に高くなったとき、水銀の除去／回収システム(7)から漏出するかもしれないどんなガス流も清浄化することである。

水銀の除去／回収システム(7)は、格納チャンバー(30)の中に配備されている。前記チャンバーは、汚染物質／添加剤の混合物(6)が加熱炉(8)の中で加熱されるときはいつでも、空気排出手段(32)によって負圧に維持されている。格納チャンバー(30)から排出された空気は、空気

排出手段(32)から大気中に放出される前に、フィルター手段(34)を通過させて、どんな有害な不純物をも除去することが望ましい

加熱炉(8)の中の汚染物質／添加剤の混合物(6)に施される熱処理は、3段階で行なうことが望ましい。第1段階では、混合物(6)は、混合物中の水銀部分をあまり蒸気化させることなく、混合物の中に含まれる水その他の揮発性不純物を蒸気化させることのできる温度に加熱される。加熱炉(8)は、水及び揮発性不純物の主要部分を除去するのに十分な時間、その温度に維持される。この段階では、入口管(23)から炉(8)の中に吸引された空気は、混合物から分離された水蒸気及びその他の揮発性汚染物を、システム内を運搬した後、空気排出手段(21)を通じて、大気中に排出する。この第1段階では、空気流から水蒸気を除去するのを避けるために、凝縮器(9)は十分に高い温度に維持され、蒸気は、汚染物質／添加剤の混合物(6)から水銀を蒸気化する前に、システムから完全に排除することができる。本発明の望ましい実施例では、混合物は約16℃(60°F)～260℃(500°F)の温度に加熱され、その温度で約30分～4時間、維持さ

る。本発明のより望ましい実施例では、混合物は約204℃(400°F)以上の温度に加熱され、その温度で約2時間以上、維持される。

水銀の除去／回収プロセスの第2段階では、加熱炉(8)の温度は、約316℃(600°F)～816℃(1500°F)の温度、望ましくは約538℃(1000°F)～593℃(1100°F)の温度に加熱され、その温度で約30分～8時間、望ましくは約2～6時間、維持される。蒸気化された水銀部分は、空気排出手段(21)によって発生した空気流により凝縮器(9)の中に移送される。この第2段階では、元素水銀又は水銀化合物の形態で蒸気化された水銀部分の略全部を凝縮するために、凝縮器(9)の温度は、約4℃(40°F)～260℃(500°F)の温度、望ましくは約4℃(40°F)～38℃(100°F)の温度に維持される。凝縮器(9)を出て行く空気流は、ガスクリーニングコラム(15)(17)の中を通され、空気流が空気排出手段(21)を通じて大気中に排出される前に、空気流の中から微量の残留水銀が除去される。

水銀の除去／回収プロセスの第3段階では、加熱炉(8)の加熱は中止され、略全部の水銀が除去された処理済物質(汚染が除去された物質)の温度は、周囲環境レベルまで戻される。この冷却工程の間、システムを流れる空気量は、空気排出手段(21)によって維持され、凝縮器(9)の温度は第2段階で用いられた範囲に維持され、この最終冷却段階で発生した全ての水銀蒸気がガス流から除去される。

3段階式の水銀除去／回収プロセスでは、水銀の除去／回収システム(7)は、空気排出手段(21)を通じて前記システムの中に流される空気量を制御することにより、略大気圧に維持される。本発明の望ましい実施例では、水銀の除去／回収システムの中は、0.995気圧～0.95気圧の範囲内の僅かな負圧に維持される。

3段階の水銀除去／回収プロセスの全体を通じて、格納チャンバー(30)の内部は負圧に維持され、空気は、格納チャンバー(30)の空気排出手段(32)によ

に流すことによって冷却される構造のものが望ましい。なお、所望の冷却効果を達成できれば、その他の冷却手段を使用することもできる。凝縮

器(9)のサイズは、可動のトラクトレーラー又はその他適当な車又は可搬装置の内側に設置できるものが最も望ましい。

ガスクリーニング手段(15)(17)及び補助ガスクリーニング手段(60)は、例えば、活性炭カーボンコラム、超高性能フィルター(hepafilter)、スクラバ等、流出するガス流から残留蒸気及びミクロン以下の粒子を取り除くことのできるその他の装置を用いることができる。ガスクリーニング手段(15)(17)及び補助ガスクリーニング手段(60)は、活性炭カーボン又は超高性能フィルター又はその組合せが望ましい。ガスクリーニング手段(15)(17)は、水銀含有蒸気を吸収し、ガス流からのミクロン以下の粒子を濾過できること、カーボンベットのトータル深さが1メートル以上となるように、2以上のカルゴン型(Calgon Type) HGRのコラムから構成されること、可動のトラクトレーラーその他適当な車の内側に装備できるサイズであること、が最も望ましい。

格納チャンパー(30)は、固定式又は可動式の構造にすることができる。本発明の望ましい実施例では、格納チャンパー(30)は、平らなベッドトラックのように、チャンパー(30)とその中に配備される水銀除去/回収システム(7)を、汚染物質のある現場間を容易に移送できる車輪構造物の上に搭載される。格納チャンパー(30)は、商業上で通常使用されている密閉式のトラクトレーラー

から構成することが最も望ましい。わかり易く図示するために、装置の一部分はチャンパー(30)の外側に配置されているが、これらはシステムを適切に機能させるために、所望位置に配置することができる。

排出手段(21)(32)は、市販の排気ファンのように、本発明の実施に必要な空気量を排気できるものであればどんな空気移動装置を用いることもできる。

空気クリーニング手段(60)は、市販の超高性能フィルター、又は、処理される空気流から水銀蒸気とミクロン以下の粒子を除去できるその他の濾過装置から構成することもできる。

を取り除

くことができる温度にまで上昇させる。

揮発性炭化水素を含む水銀含有物質は、受流したままの状態でもよいし、粉砕してもよいし、水銀の除去効率を高める添加剤又はガス流の中のイオウの放出量を少なくする添加剤、又は両方の作用を有する添加剤と混合してもよい。

図3は、本発明の第3の実施例を示している。添加剤(4)は粉砕装置(96)に直接供給され、汚染物質(1)が粉砕されるときに、汚染物質(1)とブレンドされる。ブレンドされた汚染物質/添加剤の混合物(6')は、さらに混合されることなく、加熱炉(8)に直接供給される。

図4は、本発明の第4の実施例を示している。空気ブロー手段(123)によって、空気を補助ガスクリーニング手段(90)及びダクト(54)の中を通過して除去/回収システム(7)の中に押し込むことにより、水銀の除去/回収システム(7)を通る空気の流れは、略大気圧、例えば大気圧以上で1.5気圧よりも低い圧力に維持される。この実施例では、炉(8)は、処理される物質が入れられたトレー(40)を支持する複数の脚(38)を有している。処理済の流出ガスは、通気部(104)を通じて、システムから強制排出される。

本発明のシステムを実施する上で、具体的な望ましい実施例を以下に示す。

#### 実施例1

この実施例では、米国EPAの基準で危険廃棄物の区分に含まれる水銀汚染物を、本発明の方法によって処理するもので、処理後の砂の水銀含有量を、非危険廃棄物の区分に含まれる砂のレベルまで低下させ、水銀汚染砂から除去された水銀を再使用可能な形態で回収する。

水銀汚染された砂の試料を150.0グラム準備し、これを金属水銀3.7グラム及び酸化水銀(HgO)2.1グラムを、シリカサンド142.2グラムと十分混合して、水銀1ppm当たり37,500部(parts)を含有する汚染物質を作る。汚染物質は、長さ5"、直径2"の半円形断面形状の鋼製容器の中に入れられる。容器中の汚染試料の

システムを作動させるために、当該分野の専門家が容易に知ることのできる手段から、適当なエネルギー源が供給される。

清浄化された固体物質は、トレー(38)の上に載せて炉(8)から取り除かれるのがよい。

図2に、本発明の第2の実施例を示している。この実施例では、水銀は、揮発性の炭化水素成分を含有する汚染物質から除去されて回収されるもので、補助凝縮器(51)が水銀除去/回収システム(7)に追加される。ガスクリーニングコラム(15)(17)を通過する前に、前述の水銀凝縮器(9)又は補助凝縮器(51)を通過させることができるように、補助凝縮器(51)は、水蒸気、及び蒸気化された揮発性不純物(例えば、炭化水素)を含む空気流が切換

えバルブ(52)によって交互に送られるようにシステム(7)の中に配置される。

この第2の実施例では、揮発性の炭化水素成分を含む水銀汚染物質は、最初に、汚染物質の水銀部分の大部分を蒸気化することなく、含有水分及び揮発性炭化水素を蒸気化させることのできる温度にて、水と揮発性炭化水素の主要部分を除去するのに十分な時間、加熱される。この段階では、バルブ(52)の位置は、導入管(23)から炉(8)の中に引き込まれた空気が、補助凝縮器(51)の中に水蒸気及び揮発性炭化水素を運搬できるように設定される。補助凝縮器(51)は、炭化水素蒸気が空気流から凝縮される温度に維持され、空気流の中に含まれる水分は、蒸気として残存し、凝縮されることなく凝縮器(51)の中を通過する。前述したように、残留水蒸気を含む空気流は、排出部(21)から大気中に放出される前に、ダクト(54)の中を通過して、ガスクリーニングコラム(15)(17)に送られる。

空気流の中の水蒸気と揮発性炭化水素の分離を別々に行なう方法として最も良いのは、補助凝縮器(51)の温度を110°C(230°F)~350°C(662°F)、望ましくは110°C(230°F)~191°C(376°F)の範囲に維持することである。

所定量の水分と揮発性炭化水素を、処理される水銀汚染物質から除去するには、前述したように、炉(8)の中の水銀汚染物質の温度を、含有される水銀部分

最大深さは約1インチである。汚染試料を入れられた容器は、次に、鋼製で直径2.5"の密閉された筒状加熱チャンパーの中に入れられ、該チャンパーは外部加熱源によって放射加熱される。密閉された鋼製の筒状加熱チャンパーは、入口管と出口管を有しており、空気は、所定の流速にて、筒状チャンパーの中を流入、流出することができる。前述の容器と汚染物質は、538°C(1000°F)の温度に加熱され、その温度で3.5時間維持され、汚染物質の試料に含まれる水銀を蒸気化させる。この間、毎分2リットルの割合に制御された空気が、加熱チャンパーの中に供給される。汚染物質の加熱によって放出される全ての水銀蒸気は、空気流により、加熱チャンパーから運ばれて、長さ8"×直径1"の鋼製筒状凝縮器に移送される。凝縮

器は、その外表面上を水が連続的に流れて、約16°C(60°F)の温度に維持されており、水銀蒸気を凝縮させて金属水銀を生成する。凝縮器を出て行く際、回収可能な水銀の路全部が取り除かれた空気流は、カルゴングレードのHGR活性炭カーボンを含有する長さ8インチ×直径2-1/2インチのフィルターの中を通過させ、残留水銀蒸気及びその他のガス状及び粒子状の汚染物を空気流から取り除く。活性炭カーボンフィルターを出て行くと、メイン・セイフティ・アブライアンス・インコーポレイテッド製のMersorb表示型化学カートリッジフィルターの中を通過され、空気流を大気中に放出する前に、空気流の中にまだ存在するかもしれない一切の水銀蒸気を除去する。Mersorbフィルターは、水銀が堆積されると色が変わるようになっており、有意量の水銀が凝縮器及び活性炭カーボンフィルターを通過したかどうかを表示するために使用される。前述したように、水銀含有試料を3.5時間加熱した後、鋼製の筒状加熱チャンパーを加熱するために用いたラジアント式の加熱源の電源を切り、チャンパーの中で約6時間に亘って試料を室温まで冷却した。この冷却中、密閉された筒状加熱チャンパーの中を通過する空気の流れは、毎分2リットルに維持した。試料と装置を室温に維持した状態で、処理済の砂の試料は筒状の加熱チャンパーから除去され、計量し、原子吸光分析により、処理済の砂の中の残留水銀量の分析を行なった。凝縮器



の中に集められた金属水銀が除去され、計量した。Mersorbの指示フィルターは、どんな残留水銀が凝縮器及び活性炭フィルターの中を通過したかどうかを調べるために使用された。

表1に示されるように、この分析結果では、水銀汚染された砂を前記方法で処理することにより、試料中の水銀成分が5.6グラムから0.0003グラムまで減少したことを示している。これは、合計99.99%の減少であり、除去された水銀の略全部が凝縮器の中に回収されたことになる。物質は、リーチング可能水銀1リットル当たり0.1ミリグラムよりも低いレベルを示しており、EPA TCLPテストの「危険でない」区分に属すると判定された。なお、廃棄物質が「危険である」区分に含まれるとされる上限は、リーチング可能水銀1リットル当たり0.2ミリグラムである。Mersorbの指示フィルターの検査では、水銀が凝縮器及び活性炭フィルターの中を通過した兆候は認められなかった。

表 1

	処理前の試料	処理後の試料
試料の合計重量：	150.0 g	143.4 g
水銀含有量：	5.6 g	0.0003 g
凝縮器内の水銀重量：	5.6 g	-----
水銀の重量減少率：	—	99.99%
TCLP(リーチング可能水銀)：	—	< 0.1 ppm

#### 実施例 2

この実施例では、本発明の方法を用いて、EPA基準の危険廃棄物の区分に属する水銀汚染土を、廃棄物に含まれる水銀を除去することにより、非危険廃棄物の区分に属する廃棄物に変換することを示している。

水銀で汚染された土を119.9グラムと水銀0.2グラムを含んだ試料を、実施例1で記載した装置及び技術を用いて、乾燥、蒸気化及び冷却からなる3段階の加熱／冷却サイクルを施した。まず最初に、試料は、約204℃(400°F)の温度で2時間乾燥させ、次に、約538℃(1000°F)の温度で2.5時間、蒸気化処理を施した。蒸気化処理の後、約6時間、処理済試料を室温まで冷却した。乾燥を行なう

第1の試料は、酸化カルシウムの添加剤を含まない制御試料(control sample)であり、2.7グラムの硫化水銀

(HgS)と5.6グラムの塩化水銀(HgCl<sub>2</sub>)を、95.1グラムのシリカサンドと十分に混合して、水銀を6.4グラム(約6.2重量%)、イオウを0.4グラム(約0.4重量%)及び塩素を1.4グラム(約1.4重量%)含有する水銀汚染砂103.3グラムを生成した。この制御試料は、実施例1の装置及び技術を用いて、約538℃(1000°F)の温度で約4時間加熱し、次に約6時間かけて室温まで冷却させた。加熱及び冷却の間、装置内には、毎分2.5リットルの空気を流し続けた。処理済試料を装置から取り出した後、処理済試料を計量し、原子吸光分析により、含まれている水銀、イオウ及び塩素の量を求めた。

これらの分析結果を表3に示しており、処理済試料中の水銀成分は6.4グラムから0.00005グラムまで減少し、合計の減少率は99.999%であった。また、処理前の試料中に含まれるイオウ及び塩素は、処理済の試料中に保持されなかった。Mersorb指示フィルターの検査では、有意量の水銀が活性炭フィルターを通過しなかったことを示した。

間、装置内には、毎分5リットルの空気を流し続けた。蒸気化及び冷却中は、毎分2リットルの空気を流し続けた。冷却後、処理された土を装置から取り出し、実施例1と同じ要領にて、水銀成分の分析を行なった。

表2に示される如く、処理後の土と処理前の土の分析結果から、土の水銀含有量は0.2グラムから0.00005グラムまで減少し、合計の減少率は99.98%であり、含有水銀のリーチング可能性の測定値のトータルは1リットル当たり0.1mgよりも少なく、処理済の土はEPA TCLPテストの「危険でない」区分に属すると判断された。Mersorbの指示フィルターの検査では、水銀が活性炭フィルターを通過した兆候は認められなかった。

表 2

	処理前の試料	処理後の試料
試料の合計重量：	119.9 g	100.3 g
水銀含有量：	0.2 g	0.00005 g
水銀の重量減少率：	—	99.98%
TCLP(リーチング可能水銀)：	—	< 0.1 ppm

#### 実施例 3

この実施例は、カルシウム含有添加剤を、イオウ又は塩化水銀化合物を含有する水銀汚染物質の中に含ませるもので、結果として、(a)処理済物質中に含まれるイオウの大部分を保持(retention)し、これによってガス状の処理流出物の中のガス状イオウ含有物質の量を著しく減少させ、(b)蒸気化の際、塩化水銀化合物の大部分を分解し、これによって汚染物質の水銀部分が蒸気化される温度を低下させ、水銀の除去／回収プロセスの効率及び効果を改善するものである。

酸化カルシウム添加剤について、イオウを含有する水銀汚染砂の中に含まれるイオウの保持効果、及び水銀汚染砂の中に含まれる任意の塩化水銀化合物の分解効果を明らかにするために、3種類の異なる試料を作製し、同じ熱処理を施し、水銀汚染試料から水銀を除去した。

表 3

	処理前の試料	処理後の試料
試料の合計重量：	103.3 g	95.7 g
水銀の計算量：	6.4 g	—
水銀の含有量 (分析による)：	—	0.00005 g
イオウの計算量	0.4 g	—
イオウの含有量 (分析による)：	—	0.0 g
塩素の計算量：	1.4 g	—
塩素の含有量 (分析による)：	—	0.0 g
水銀の重量減少率：	—	99.99%
イオウの保持率：	—	0.0%
塩素の保持率：	—	0.0%

酸化カルシウムの添加剤を、イオウを含有する水銀汚染砂の中に添加することによって、処理済の砂の中に含まれるイオウの大部分が保持されることを明らかにするため、5.0グラムの硫化水銀(4.3グラムの水銀と0.7グラムのイオウを含有)と12.0グラムの酸化カルシウムを、103.0グラムのシリカサンドと十分に混合し、イオウを含有する水銀汚染砂の試料120.0グラムを作製した。この第2の試料は、実施例1の装置及び技術を用いて、約538℃(1000°F)の温度で約5時間加熱し、次に約6時間か

けて室温まで冷却させた。加熱及び冷却の間、装置内には、毎分3リットルの空気を流し続けた。処理済試料を装置から取り出した後、処理済試料を計量し、原子吸光分析により、含まれる水銀及びイオウの量を求めた。

これらの分析結果を表4に示しており、処理済試料中の水銀成分は4.3グラムから0.0025グラムまで減少し、合計の減少率は99.94%であった。また、処理前の試料中に含まれるイオウの略100%は、処理済の試料中に保持されており、これによって、処理空気流の中のガス状のイオウ含有汚染物を著しく減少させるこ

とができる。Mersorbの指示フィルターの検査では、有意量の水銀が活性炭フィルターを通過しなかったことを示した。

表 4

	処理前の試料	処理後の試料
試料の合計重量:	120.0 g	117.0 g
水銀の計算量:	4.3 g	-
水銀の含有量 (分析による):	-	0.0025 g
水銀の重量減少率:	-	99.94%
イオウの計算量:	0.7 g	-
イオウの含有量 (分析による):	-	0.8 g
塩素の保持率:	-	略100%

酸化カルシウムの添加剤を、塩化水銀化合物を含有する水銀汚染砂の中に添加することによって、蒸気化の際に化合物の大部分が分解することを明らかにするために、5.0グラムの塩化水銀(3.7グラムの水銀と1.3グラムの塩素を含有)と12.0グラムの酸化カルシウムを、103.0グラムのシリカサンドと十分に混合し、塩化水銀を含有する水銀汚染砂の試料120.0グラムを作製した。この第3の試料は、実施例1の装置及び技術を用いて、約538℃(1000°F)の温度で約5時間加熱し、次に約6時間かけて室温まで冷却させた。加熱及び冷却の間、装置内には、毎分3リットルの空気を流し続けた。処理済試料を装置から取り出した後、処理済試料を計量し、原子吸光分析により、含有される水銀及びイオウの量を求めた。

これらの分析結果を表5に示しており、処理済試料中の水銀成分は3.7グラムから0.0001グラムまで減少し、合計の減少率は99.998%であった。また、処理前の試料中に含まれる塩素の51.4%は、処理済の試料中に保持されており、これによって、処理前の試料中に含まれる塩化水銀の大部分は、処理前の試料から水銀部分を蒸気化する前に分解されたことを示している。Mersorbの指示フィルターの検査では、有意量の水銀が活性炭フィルターを通過しなかったことを示した。

【図1】

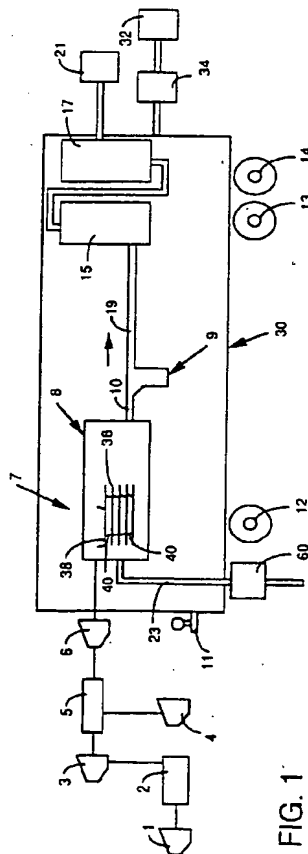


FIG. 1

【図2】

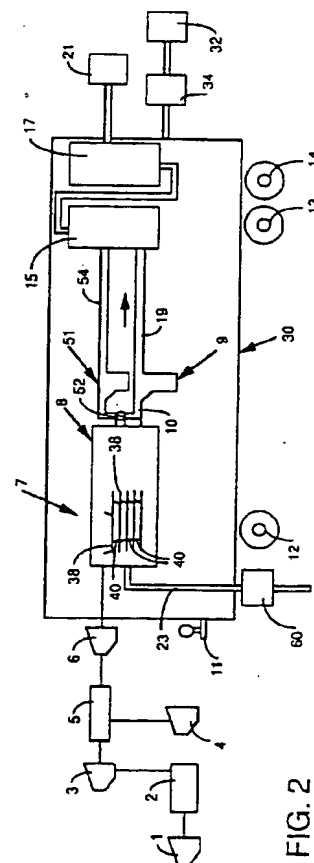


FIG. 2

表 5

処理前の試料 処理後の試料

試料の合計重量:	120.0 g	117.0 g
水銀の計算量:	3.7 g	--
水銀の含有量 (分析による):	--	0.0001 g
塩素の計算量:	1.3 g	--
塩素の含有量 (分析による):	--	0.67 g
水銀の重量減少率:	--	99.998%
塩素の保持率:	--	51.45%

説明の都合上、特定のプロセス構成、プロセスシーケンス、化学組成、化学添加剤について説明したが、当該分野の専門家であれば、汚染物質を最初に粉砕することなく、又は汚染物質を添加剤と混合することなく発明を実施してもよいこと、他のプロセス構成、他のプロセスシーケンス、他の化学組成を用いて発明を実施してもよいことを理解できるであろう。

本発明は、車上又は車内に設置するのに適しているけれども、システムの運転効率を高めるために、同じ場所で汚染物質を処理することもできる。

発明の具体的実施例を例示して説明したが、当該分野の専門家であれば、添付の請求の範囲に記載された発明

から逸脱することなく、その細部について種々の変形をなすことができる。

【図3】

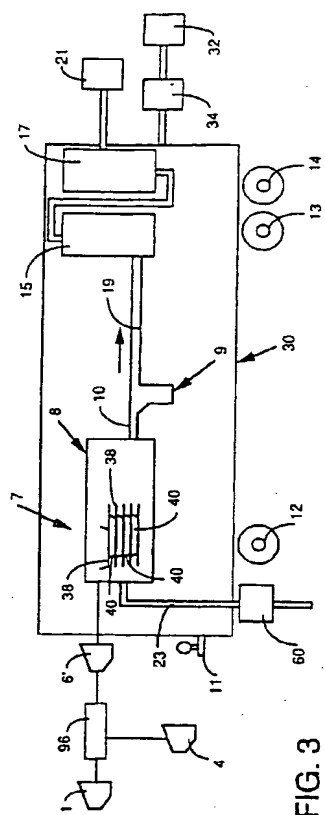


FIG. 3

【図4】

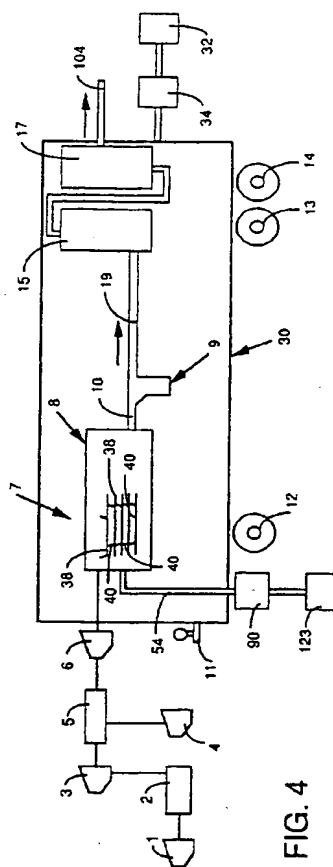


FIG. 4

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, VN

(72) 発明者 コシンスキー, カシマー ジェイ.  
アメリカ合衆国 15066 ペンシルバニア,  
ニュー ブライトン, バレイ アベニュー  
201, オーク ヒル マナー, アパート  
メント #5,

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US93/08462

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(5) : C22B 43/00

US CL : 75/670; 266/148; 405/123; 423/DIG 20; 588/234

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 266/149, 148, 165; 588/235, 234; 75/670; 405/123, 423/DIG 20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS Mercury; Vapor?; Condense?; Moist?; Dry?; Water? Soil; Contaminat? Soil; Class 266; 75; 405; 588; 134

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A 3,615,363 (de Oca) 26 October 1979 See Col. 4, lines 36 and 37 Col. 5 line 60 to Col. 6 line 8	1, 2, 13, 14, 15, 19, 20, 21, 25, 28, 37 and 38
Y	US,A 5,056,541 (Schade) 15 October 1991 see Col. 2, lines 1-7	1, 2, 13, 14, 15, 16, 19, 20 and 21
Y	US,A 5,121,699 (Frank) 16 June 1992 see Col. 16, lines 58 & 59	25, 26, 27, 28 and 39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	T	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" documents defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance	X	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document published on or after the international filing date	Y	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	A*	document member of the same patent family
"D" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

12 NOVEMBER 1993

Date of mailing of the international search report

03 DEC 1993

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231Authorized officer  
*Melvin J. Andrews*  
MELVYN J. ANDREWS

Facsimile No. NOT APPLICABLE

Telephone No. (703) 308-3739

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*